



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 14 926 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 61 K 7/13**

⑳ Aktenzeichen: 199 14 926.7  
㉔ Anmeldetag: 1. 4. 1999  
㉕ Offenlegungstag: 24. 2. 2000

DE 199 14 926 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

㉑ **Anmelder:**

Hans Schwarzkopf GmbH & Co. KG, 22763  
Hamburg, DE

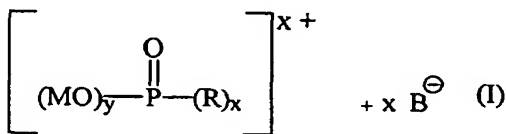
㉒ **Erfinder:**

Akram, Mustafa, Dr., 22457 Hamburg, DE; Wolff,  
Wolfgang, 22941 Bargteheide, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

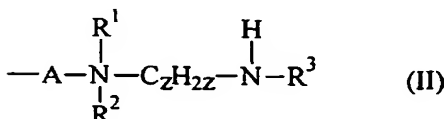
⑤④ **Färbemittel mit konditionierenden Tensiden**

⑤⑦ Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, die mindestens ein Farbstoffvorprodukt und/oder mindestens einen Farbstoff enthalten sowie mindestens ein Tensid der Formel (I)



in der y für eine ganze Zahl von 0 bis 2 steht, x für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht mit der Maßgabe, daß  $x + y = 3$  ist,

M für Wasserstoff, ein Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkalimetallkations, ein Ammoniumkation oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxygruppen substituiert ist, B für ein Äquivalent eines physiologisch verträglichen Anions steht und R für einen Rest der Formel (II) steht,



in der z für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht,  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest stehen,

hen, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxygruppe(n) oder einer Acylgruppe substituiert ist, A für  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  oder  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$  steht und  $\text{R}^3$  steht für

(a) einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten  $\text{C}_8$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Acylrest oder

(b) einen verzweigten oder unverzweigten, einfach oder mehrfach ungesättigten  $\text{C}_8$ - bis  $\text{C}_{16}$ -Acylrest. Die erfindungsgemäßen Mittel ermöglichen Färbungen, die eine gute Farbtiefe und hervorragende Echtheitseigenschaften aufweisen, und gleichzeitig eine bestmögliche Pflege der Haare.

DE 199 14 926 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, die mindestens ein Farbstoffvorprodukt und/oder mindestens einen Farbstoff sowie spezielle kationische Tenside enthalten, sowie deren Verwendung.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Wolle, Pelzen und insbesondere menschlichen Haaren, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung.

- 10 Zubereitungen zum Tönen und Färben von Haaren sind ein wichtiger Typ von kosmetischen Mitteln. Sie können dazu dienen, die natürliche Haarfarbe gemäß den Wünschen der entsprechenden Person leicht oder stärker zu nuancieren, eine gänzlich andere Haarfarbe zu erzielen oder unerwünschte Farbtöne, wie beispielsweise Grautöne, zu überdecken. Übliche Haarfärbemittel werden, je nach gewünschter Farbe bzw. Dauerhaftigkeit der Färbung, entweder auf Basis von Oxidationsfarbstoffen oder auf Basis von direktziehenden Farbstoffen formuliert. Häufig werden auch Kombinationen von
- 15 Oxidationsfarbstoffen und direktziehenden Farbstoffen zur Erzielung spezieller Nuancen eingesetzt.

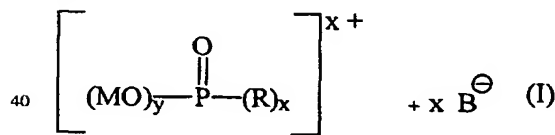
Gute Färbungen zeichnen sich durch hohe Farbstärke aus. Weiterhin sind gute Schweiß-, Wasch- und Lichtechtheit gewünscht. Es ist auch von Vorteil, wenn die Substanzen eine hohe Löslichkeit in verschiedenen Basisformulierungen besitzen. Ferner sollten Färbemittel in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

- 20 Färbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen führen zu brillanten und dauerhaften Farbtönen. Sie bedingen allerdings den Einsatz starker Oxidationsmittel wie beispielsweise Wasserstoffperoxid-Lösungen. Dies kann das zu färbende Haar schädigen. Diesen Schädigungen muß dann mit entsprechenden Pflegeprodukten entgegengewirkt werden. Färbemittel auf der Basis direktziehender Farbstoffe kommen ohne Oxidationsmittel aus und können bei pH-Werten im Bereich des Neutralpunktes formuliert werden. Ein wesentlicher Nachteil der Färbemittel auf Basis direktziehender Farbstoffe ist die geringe Waschechtheit der erzielten Färbungen. Das Aufziehvermögen der Farbstoffmoleküle auf das Haar
- 25 sowie der Glanz der gefärbten Haaren können in vielen Fällen ebenfalls nicht voll befriedigen.

Daher bestand nach wie vor die Aufgabe, Haarfärbemittel zu formulieren, die zu Färbungen mit einer guten Farbtiefe und hervorragenden Echtheitseigenschaften führen und gleichzeitig eine bestmögliche Pflege der Haare ermöglichen.

- Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Entwicklung von lagerstabilen Färbformulierungen. Insbesondere das Viskositätsverhalten der Färbecremes nach längerer Lagerung war ein wichtiger Aspekt der vorliegenden
- 30 Erfindung. Einerseits darf die Färbecreme während der Lagerung nicht zu zäh werden, so daß eine Mischung mit der Entwicklerdispersion nach wie vor leicht möglich ist, und andererseits muß die Zähigkeit hinreichend hoch gehalten werden, so daß die Anwendungszubereitung gezielt auf das zu behandelnde Haar aufgetragen werden kann.

- Ein erster Gegenstand der Erfindung sind somit Mittel zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, die mindestens ein Farbstoffvorprodukt und/oder mindestens einen Farbstoff enthalten sowie mindestens ein Tensid der Formel (I)
- 35

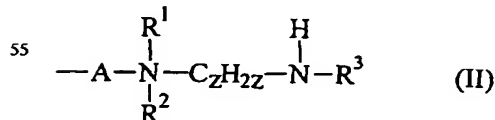


in der y für eine ganze Zahl von 0 bis 2 steht, x für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und die Summe aus x und y gleich 3 ist.

- 45 In den erfindungsgemäß einzusetzenden Tensiden steht ferner M für Wasserstoff, ein Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkalimetallkations, ein Ammoniumkation oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxygruppen substituiert ist. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen M für ein Natriumkation steht.

- Weiterhin steht B in der Formel (I) der erfindungsgemäß einzusetzenden Tenside für ein Äquivalent eines physiologisch verträglichen Anions. Als Anion eignen sich z. B. Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Perchlorat, Tetrafluorborat, Tetraphenylborat und Tetrachlorozinkat. Bevorzugt ist das Chloridion.
- 50

R steht in den erfindungsgemäßen Tensiden der Formel (I) für einen Rest der Formel (II),



- 60 in der z für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest stehen, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxygruppe(n) oder einer Acylgruppe substituiert ist.

A steht erfindungsgemäß für eine der folgenden Einheiten -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- oder -O-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-, wobei die Einheit -O-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>- bevorzugt ist.

- 65 Der Rest R<sup>3</sup> steht für

- (a) einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Acylrest oder
- (b) einen verzweigten oder unverzweigten, einfach oder mehrfach ungesättigten C<sub>8</sub>- bis C<sub>16</sub>-Acylrest. Besonders

bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen der gesättigte Rest R<sup>3</sup> der Rest der Stearinsäure ist, sowie Verbindungen der Formel (I), bei denen der Rest R<sup>3</sup> für die Mischung der Fettsäuren, die aus Kokosöl gewonnen wird, steht.

Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl- und Methylgruppen sind bevorzugte Alkylgruppen. Ganz besonders bevorzugt sind Methylgruppen.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind die unter den INCI-Bezeichnungen Cocamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate und Stearamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate bekannten Substanzen. Diese werden beispielsweise von der Firma Mona unter den Handelsbezeichnungen Phospholipid PTC<sup>®</sup> sowie Phospholipid SV<sup>®</sup> vertrieben.

Verbindungen der Formel (I) sind bereits bekannt. So werden in der EP-A1-13 713 die tensidischen Eigenschaften dieser Verbindungen allgemein beschrieben. Ferner ist aus der DE-A1-44 08 506 der Einsatz einer strukturell verwandten Verbindung in Haarfärbemitteln bereits bekannt. Diesen Schriften sind aber keine Hinweise zu entnehmen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen neben den hervorragenden pflegenden Eigenschaften für das Haar auch einen stabilisierenden Einfluß auf die in Emulsionsform konfektionierten Färbecremes aufweist. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Tenside kann die Zunahme der Zähigkeit der Färbecremes während der Lagerung deutlich verlangsamt werden. Dadurch ist die Mischung der erfindungsgemäßen Färbecreme mit der Entwicklerlösung auch nach längerer Lagerzeit noch sehr leicht durchführbar.

In einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das Farbstoffvorprodukt ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Typ Entwickler sein. Es können auch mehrere Entwickler gemeinsam in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden.

Entwicklersubstanzen sind üblicherweise aromatische oder heterocyclische Ringsysteme, die durch zwei in ortho- oder para-Stellung zueinander stehende reaktive Gruppen, i. a. Hydroxy- oder Aminogruppen, gekennzeichnet sind. Solche Verbindungen sind beispielsweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, ferner Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazonderivate oder 4-Aminopyrazolonderivate.

Erfindungsgemäß bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxymethylamino-4-aminophenol, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,3-Bis-(N-(2-hydroxyethyl)-N-(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol sowie 4,5-Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 741 bzw. WO 94/08970 wie z. B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol.

Besonders bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin sowie 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin.

Zur Nuancierung der erzielbaren Farbtöne können die erfindungsgemäßen Mittel weiterhin noch eine oder mehrere Kupplerkomponenten enthalten. Kupplersubstanzen sind häufig aromatische oder heterocyclische Ringsysteme, die zwei reaktive Gruppen in meta-Stellung aufweisen. Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 5-(3-Hydroxypropylamino)-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 3-Amino-6-methoxy-2-methylaminophenol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetylamin-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- o-Aminophenol und dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)-benzol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,
- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
- Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Aminobenzomorpholin,

- Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
- Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 3,4-Methylendioxyphenol, 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol.

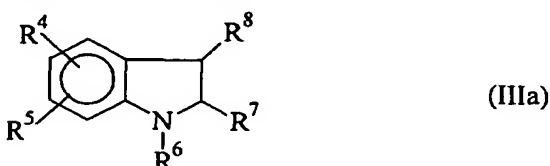
Besonders bevorzugte Kuppler-Komponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, Resorcin, 3-Aminophenol, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Amino-3-hydroxypyridin sowie 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin.

Die Entwickler- und Kupplerkomponenten werden üblicherweise in freier Form eingesetzt. Bei Substanzen mit Aminogruppen kann es aber bevorzugt sein, sie in Salzform, insbesondere in Form der Hydrochloride und Sulfate, einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel.

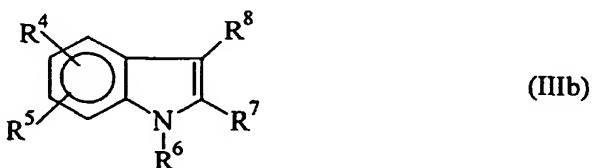
Üblicherweise werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in etwa gleichen molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der äquimolare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten bevorzugt in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2 im Färbemittel enthalten sein können. Die Gesamtmenge an Oxidationsfarbstoffvorprodukten liegt in der Regel bei höchstens 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform des Gegenstandes der vorliegenden Erfindung kann das Farbstoffvorprodukt ein Derivat des Indolins der Formel (IIIa) sein,



in der unabhängig voneinander R<sup>6</sup> steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, R<sup>7</sup> steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann, R<sup>8</sup> steht für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, R<sup>4</sup> steht für Wasserstoff, eine Hydroxygruppe, eine Aminogruppe, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe oder eine Gruppe -OCO-R<sup>9</sup>, in der R<sup>9</sup> steht für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, und R<sup>5</sup> steht für eine der unter R<sup>4</sup> genannten Gruppen, oder ein physiologisch verträgliches Salz dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure, mit der Maßgabe, daß R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> nicht gleichzeitig Wasserstoff sind.

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform dieses Gegenstandes der vorliegenden Erfindung kann das Farbstoffvorprodukt ein Derivat des Indols der Formel (IIIb) sein,



in der unabhängig voneinander R<sup>6</sup> steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, R<sup>7</sup> steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann, R<sup>8</sup> steht für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, R<sup>4</sup> steht für Wasserstoff, eine Hydroxygruppe, eine Aminogruppe, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe oder eine Gruppe -OCO-R<sup>9</sup>, in der R<sup>9</sup> steht für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, und R<sup>5</sup> steht für eine der unter R<sup>4</sup> genannten Gruppen, oder ein physiologisch verträgliches Salz dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure, mit der Maßgabe, daß R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> nicht gleichzeitig Wasserstoff sind.

Bevorzugte Stoffe der Formel (IIIa) sind 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin. Bevorzugte Stoffe der Formel (IIIb) sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Ganz besonders bevorzugt sind 5,6-Dihydroxyindol sowie 5,6-Dihydroxyindolin.

In einer ersten bevorzugten Variante der oben beschriebenen Ausführungsformen werden die Mittel derart formuliert, daß sie als Farbstoffvorprodukte nur Indol- und/oder Indolinderivate der Formeln (IIIa) und (IIIb) enthalten und frei sind von üblichen Oxidationsfarbstoffvorprodukten vom Entwickler- bzw. Kupplertyp.

In einer zweiten bevorzugten Variante der oben beschriebenen Ausführungsformen können die erfindungsgemäßen Mittel neben den Indol- und/oder Indolinderivaten der Formeln (IIIa) und (IIIb) auch noch übliche Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- bzw. Kupplertyp enthalten.

Es kann erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein, die Indol- und/oder die Indolinderivate der Formeln (IIIa) und (IIIb) in Kombination mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten in Haarfärbemitteln einzusetzen. Beispielhaft sei an

dieser Stelle ausdrücklich auf die oben genannten Kupplerkomponenten verwiesen.

Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, die Indol- und/oder Indolinderivate der Formel (IIIa) und (IIIb) in Kombination mit mindestens einer Aminosäure oder einem Oligopeptid in Haarfärbemitteln einzusetzen. Es kann erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt sein, wenn die Aminosäure eine  $\alpha$ -Aminosäure ist. Ganz besonders bevorzugte  $\alpha$ -Aminosäuren sind Arginin, Ornithin, Lysin und Histidin.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel direktziehende Farbstoffe. Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Indigo, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Es ist nicht erforderlich, daß die Farbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färberegebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248–250; direktziehende Farbstoffe), sowie Kapitel 8, Seiten 264–267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe "Dermatology" (Hrsg.: Ch. Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das "Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe", herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Färbungen von besonderer Farbtiefe können erreicht werden, wenn die Mittel neben den Farbstoffen und/oder Farbstoffvorprodukten zusätzlich noch ein Öl des Wiesenschaumkrauts (INCI-Bezeichnung: Meadowfoam Seed Oil) enthalten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel werden die Farbstoffvorprodukte in einen geeigneten wäßrigen, alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Träger eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z. B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Unter wäßrig-alkoholischen Lösungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wäßrige Lösungen enthaltend 3 bis 70 Gew.-% eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohols, insbesondere Ethanol bzw. Isopropanol, zu verstehen.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können weiterhin alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen. Anionische Tenside können dabei ganz besonders bevorzugt sein.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Färbemitteln alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ether-, Amid- und Hydroxylgruppen sowie in der Regel auch Estergruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefin-sulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , in der R eine bevorzugte lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,

- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

5

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure. Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder

10

- eine Kombination aus Polyol- und Polyglykol-ethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise
- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

20

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO<sup>-</sup>- oder -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethyl-ammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethyl-ammonium-glycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacyl-aminoethyl-hydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der C<sub>12</sub>-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

25

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12</sub>-18-Acylsarcosin.

35

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

40

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

45

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropyltrimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

50

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepanex® vertriebenen Methylhydroxyalkyl-dialkylalkoxyalkyl-ammonium-methosulfate sowie die unter dem Warenzeichen Dehyquart® vertriebenen Produkte.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß C<sub>12</sub>-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

55

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingegengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingegengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

65

Je nach Art des Mittels und des Tensidtyps sind die Tenside in den erfindungsgemäßen Mitteln üblicherweise in Mengen von insgesamt 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel bevorzugt noch einen konditionierenden Wirkstoff, ausgewählt aus der Gruppe, die von kationischen Polymeren, Alkylamidoaminen, Paraffinölen, pflanzlichen Ölen und synthetischen Ölen gebildet wird, enthalten.

Als konditionierende Wirkstoffe bevorzugt sein können kationische Polymere. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR®400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate. 10
- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats- und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich. 15
- Vinylpyrrolidon-Methimidazoliumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden.
- quaternierter Polyvinylalkohol 20
- sowie die unter den Bezeichnungen
- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette. 25

Besonders bevorzugt sind kationische Polymere der vier erstgenannten Gruppen sowie Polyquaternium-2.

Als konditionierende Wirkstoffe weiterhin geeignet sind Silikonöle, insbesondere Dialkyl- und Alkylarylsiloxane, wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan und Methylphenylpolysiloxan, sowie deren alkoxylierte und quaternierte Analoga. Beispiele für solche Silikone sind die von Dow Corning unter den Bezeichnungen DC 190, DC 200, DC 344, DC 345 und DC 1401 vertriebenen Produkte sowie die Handelsprodukte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80). 30

Ebenfalls einsetzbar als konditionierende Wirkstoffe sind Paraffinöle, synthetisch hergestellte oligomere Alkene sowie pflanzliche Öle wie Jojobaöl, Sonnenblumenöl, Orangenöl, Mandelöl, Weizenkeimöl und Pfirsichkernöl. 35

Gleichfalls geeignete haarkonditionierende Verbindungen sind Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kephaleine.

Schließlich enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel bevorzugt noch einen Fettstoff.

Bevorzugte Fettstoffe sind lineare und verzweigte, gesättigte und ungesättigte Fettalkohole oder natürliche Fettalkoholgemische mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette wie beispielsweise Decanol, Octanol, Octenol, Dodecanol, Decenol, Octadienol, Dodecadienol, Decadienol, Oleylalkohol, Erucaalkohol, Ricinolalkohol, Stearylalkohol, Iso-stearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Paraffinöle, Arachidylalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Guerbetalkohole sowie Fettalkoholschnitte, die durch Reduktion natürlich vorkommender Triglyceride wie Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl oder aus deren Umesterungsprodukten mit entsprechenden Alkoholen entstehenden Fettsäureestern erzeugt werden und somit ein Gemisch von unterschiedlichen Fettalkoholen darstellen. Die Fettalkohole werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 15 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,3 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, eingesetzt. 45

Ebenfalls als Fettstoffe eingesetzt werden können Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 6 bis 24 C-Atomen sowie Triglyceride natürlichen Ursprungs. 50

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane, 55
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymere, 60
- symmetrische und unsymmetrische, lineare und verzweigte Dialkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether und Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether, 65
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,

- tierische und pflanzliche Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein-, Mandelprotein- und Weizenproteinhydrolysate, sowie deren Fettsäurekondensationsprodukte und quaternierte Derivate,
- Vitamine und Vitaminvorstufen wie Panthenol, dessen Derivate und Biotin,
- 5 - Pflanzen- und Honigextrakte, wie insbesondere Extrakte aus Eichenrinden, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmann, Birke, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Hauhechel, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,
- weitere Wirkstoffe wie Ceramide, Allantoin, Pyrrolidonsäuren, und Bisabolol,
- 10 - Lichtschutzmittel,
- Entschäumer wie Silikone,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Töne
- 15 wie z. B. Bentonit oder vallsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose, Maleinsäure und Milchsäure,
- Parfümöle, Dimethylisobutyl und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Alkalisierungsmittel wie beispielsweise Ammoniak, Monoethanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol und 2-
- 20 Amino-2-methyl-propandiol-1,3,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Cholesterin,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- 25 - Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Strukturanten wie Maleinsäure, Mono-, Di- und Oligosaccharide,
- Fette und Wachse, wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere,
- 30 - Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA,  $\beta$ -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Reduktionsmittel wie z. B. Thioglykolsäure und deren Derivate, Thiomilchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure und  $\alpha$ -Mercaptoethansulfonsäure,
- Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid, Kaliumbromat und Natriumbromat,
- 35 - Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische,  $N_2O$ , Dimethylether,  $CO_2$ ,  $N_2$  und Luft.

Bezüglich weiterer Bestandteile sowie Mengenbereiche für die einzelnen Inhaltsstoffe wird auf die dem Fachmann bekannten Handbücher, z. B. K. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

- 40 Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat in Frage. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme zur Übertragung von Luftsauerstoff auf die Entwicklerkomponente oder zur Verstärkung der Wirkung geringer Mengen vorhandener Oxidationsmittel dienen. Ein Beispiel
- 45 für ein enzymatisches Verfahren stellt das Vorgehen dar, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

- Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarfärben mit der Zubereitung aus den Oxidationsfarbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbpräparat
- 50 sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 12 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40°C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von 5 bis 45 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

- 55 Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der obengenannten Mittel zur Färbung keratinischer Fasern.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der vorliegenden Erfindung näher erläutern.

Alle Mengenangaben in den folgenden Beispielen sind Gewichtsteile.

- 60 Beispiel 1

Ammoniumcarbopollösung, 1%ig in Wasser <sup>1</sup>	19,80
Ammoniumrohagillösung, 6%ig in Wasser <sup>2</sup>	2,25
Oleth-7 <sup>3</sup>	11,00
65 Kaliumoleinseife, 12,5%ig in Wasser	9,00
Kaliumricinusseife, 12,5%ig in Wasser	3,30
Plantaren® 2000 <sup>4</sup>	0,90



# DE 199 14 926 A 1

Titandioxid Anatas, Typ AS 05	1,10	
Cetiol® V <sup>5</sup>	5,50	
Cetylalkohol	12,60	
Glycerinmonostearat NSE <sup>6</sup>	3,30	
Phospholipid PTC <sup>7</sup>	0,90	5
Kalilauge, 50%ig in Wasser	1,35	
Tetrasodium EDTA	0,22	
Kieselsäure, hochdispers, pyrogen	0,09	
p-Toluyldiamin	2,18	
4-Amino-3-methylphenol	0,38	10
Resorcin	0,61	
3-Aminophenol	0,38	
5-Amino-2-methylphenol	0,11	
1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)-benzol	0,04	
2-Amino-3-hydroxypyridin	0,18	15
HC Yellow No.2 <sup>8</sup>	0,03	
Ammoniak, 25%ig in Wasser	ad pH 10,30	
Ascorbinsäure	0,27	
Natriumsulfit	0,22	
Parfüm	0,18	20
Wasser	ad 100,00	

<sup>1</sup> Lösung eines Ammoniumsalzes eines Methacrylsäure-Methylacrylat-Copolymeren (INCI-Bezeichnung: Ammonium Polyacrylate) (Röhm GmbH)

<sup>2</sup> Lösung eines Ammoniumsalzes eines Acrylsäure-Polymeren (INCI-Bezeichnung: Ammonium Acrylates Copolymer) (Goodrich)

<sup>3</sup> Oleylalkohol mit 7 EO-Einheiten (Henkel)

<sup>4</sup> C<sub>8-16</sub>-Alkyl-1,4-Polyglucosid (ca. 51% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Decyl Glucoside) (Henkel)

<sup>5</sup> Ölsäuredecylester (INCI-Bezeichnung: Decyl Oleate) (Henkel)

<sup>6</sup> (INCI-Bezeichnung: Glyceryl Stearate) (Oleofina)

<sup>7</sup> Verbindung der Formel (I) (ca. 47% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Cocamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate) (Mona)

<sup>8</sup> 2-((2-Nitrophenyl)amino)ethanol

Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 6%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 1 vermischt und auf eine braune, zu 50% ergraute Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei 25°C wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Die so erhaltene Strähne war mittelbraun mit einem roten Reflex eingefärbt und wies eine sehr gute Graubdeckung auf.

## Beispiel 2

Ammoniumcarbopollösung, 1%ig in Wasser	20,00	
Ammoniumrohagatlösung, 6%ig in Wasser	2,50	45
Oleth-7	10,00	
Kaliumoleinseife, 12,5%ig in Wasser	10,00	
Kaliumricinusseife, 12,5%ig in Wasser	3,00	
Plantaren® 2000	1,00	
Titandioxid Anatas, Typ AS 05	1,00	50
Cetiol® V	5,00	
Cetylalkohol	14,00	
Glycerinmonostearat NSE	3,00	
Phospholipid PTC	1,00	
Kalilauge, 50%ig in Wasser	1,50	55
Tetrasodium EDTA	0,20	
Kieselsäure, hochdispers, pyrogen	0,20	
p-Toluyldiamin	0,30	
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin	1,70	
Resorcin	0,70	60
3-Aminophenol	0,03	
2-Methylresorcin	1,00	
4-Chlorresorcin	0,40	
4-Hydroxypropylamino-3-nitrophenol	0,90	
HC Red No. 3 <sup>9</sup>	0,04	65
Ammoniak, 25%ig in Wasser	ad pH 10,00	
Ascorbinsäure	0,30	

Natriumsulfit	0,20
Parfüm	0,18
Wasser	ad 100,00

5 <sup>9</sup> 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)ethanol

Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 3%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 1 vermischt und auf eine braune Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei 25°C wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet. Die so erhaltene Strähne war hellbraunextrarot eingefärbt.

10

Beispiel 3

	Ammoniumcarbopollösung, 1%ig in Wasser	19,80
	Ammoniumrohagidlösung, 6%ig in Wasser	2,25
15	Oleth-7	11,00
	Kaliummoleinseife, 12,5%ig in Wasser	9,00
	Kaliumricinusseife, 12,5%ig in Wasser	3,30
	Plantaren® 2000	0,90
	Titandioxid Anatas, Typ AS 05	1,10
20	Cetiol® V	5,50
	Cetylalkohol	12,60
	Glycerinmonostearat NSE	3,30
	Phospholipid PTC	0,90
	Kalilauge, 50%ig in Wasser	1,35
25	Tetrasodium EDTA	0,22
	Kieselsäure, hochdispers, pyrogen	0,05
	p-Toluylendiamin	0,10
	1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)-benzol	0,01
	Resorcin	0,03
30	3-Aminophenol	0,01
	Disperse Violet 4 <sup>10</sup>	0,14
	Ammoniak, 25%ig in Wasser	ad pH 10,80
	Ascorbinsäure	0,27
	Natriumsulfit	0,22
35	Parfüm	0,18
	Wasser	ad 100,00

<sup>10</sup> 1-Amino-4-(methylamino)-anthrachinon

40

Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 9%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 2 vermischt und auf eine braune Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei 25°C wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Die so erhaltene Strähne war extra hellblond eingefärbt.

45

Beispiel 4

	Ammoniumcarbopollösung, 1%ig in Wasser	19,80
	Ammoniumrohagidlösung, 6%ig in Wasser	2,25
50	Oleth-7	11,00
	Kaliummoleinseife, 12,5%ig in Wasser	9,00
	Kaliumricinusseife, 12,5%ig in Wasser	3,30
	Plantaren® 2000	0,90
	Titandioxid Anatas, Typ AS 05	1,10
55	Cetiol® V	5,50
	Cetylalkohol	12,60
	Glycerinmonostearat NSE	3,30
	Phospholipid PTC	0,90
	Kalilauge, 50%ig in Wasser	1,35
60	Tetrasodium EDTA	0,22
	Kieselsäure, hochdispers, pyrogen	0,11
	p-Toluylendiamin	1,20
	4-Amino-3-methylphenol	0,03
	5-Amino-2-methylphenol	0,21
65	2-Amino-3-hydroxypyridin	0,04
	2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol	0,26
	2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-toluol	0,05

# DE 199 14 926 A 1

Ammoniak, 25%ig in Wasser	ad pH 9,90	
Ascorbinsäure	0,27	
Natriumsulfit	0,22	
Parfüm	0,18	
Wasser	ad 100,00	5

Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 3%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 1 vermischt und auf eine braune Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 45 min bei 25°C wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Die so erhaltene Strähne war braunviolett eingefärbt. 10

## Beispiel 5

Ammoniumcarbopollösung, 1%ig in Wasser	19,800	
Ammoniumrohagatlösung, 6%ig in Wasser	2,250	15
Oleth-7	11,000	
Kaliumoleinseife, 12,5%ig in Wasser	9,000	
Kaliumricinusseife, 12,5%ig in Wasser	3,300	
Plantaren® 2000	0,900	
Titandioxid Anatas, Typ AS 05	1,100	20
Cetiol® V	5,500	
Cetylalkohol	12,600	
Glycerinmonostearat NSE	3,300	
Phospholipid PTC	0,900	
Kalilauge, 50%ig in Wasser	1,350	25
Tetrasodium EDTA	0,220	
Kieselsäure, hochdispers, pyrogen	0,090	
p-Toluyldiamin	0,220	
4-Amino-3-methylphenol	1,150	
5-Amino-2-methylphenol	0,960	30
2-Methylresorcin	0,140	
3-Aminophenol	0,220	
2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-toluol	0,010	
4-Amino-3-nitrophenol	0,020	
HC Red No. 3	0,005	35
HC Yellow No. 2	0,070	
Ammoniak, 25%ig in Wasser	ad pH 6,800	
Ascorbinsäure	0,270	
Natriumsulfit	0,220	
Parfüm	0,180	40
Wasser	ad 100,000	

Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 1,5%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 2 vermischt und auf eine dunkelblonde Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei 25°C wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet. Die so erhaltene Strähne war rotkupfer eingefärbt. 45

## Beispiel 6

Ammoniumcarbopollösung, 1%ig in Wasser	19,80	50
Ammoniumrohagatlösung, 6%ig in Wasser	2,25	
Oleth-7	11,00	
Kaliumoleinseife, 12,5%ig in Wasser	9,00	
Kaliumricinusseife, 12,5%ig in Wasser	3,30	
Plantaren® 2000	0,90	55
Titandioxid Anatas, Typ AS 05	1,10	
Cetiol® V	5,50	
Cetylalkohol	12,60	
Glycerinmonostearat NSE	3,30	
Phospholipid PTC	0,90	60
Kalilauge, 50%ig in Wasser	1,35	
Tetrasodium EDTA	0,22	
Kieselsäure, hochdispers, pyrogen	0,09	
p-Toluyldiamin	0,71	
4-Amino-3-methylphenol	0,20	65
2-Amino-3-hydroxypyridin	0,19	
5-Amino-2-methylphenol	0,16	

# DE 199 14 926 A 1

	Resorcin	0,02
	3-Aminophenol	0,12
	4-Hydroxypropylamino-3-nitrophenol	0,66
	4-Amino-3-nitrophenol	0,05
5	HC Red No. 3	0,10
	Monoethanolamin	ad pH 8,50
	Ascorbinsäure	0,27
	Natriumsulfit	0,22
	Parfüm	0,18
10	Wasser	ad 100,00

Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 3%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 2 vermischt und auf eine braune Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei 25°C wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

15 Die so erhaltene Strähne war violett-rot eingefärbt.

## Beispiel 7

	Ammoniumcarbopollösung, 1%ig in Wasser	19,80
20	Ammoniumrohagidlösung, 6%ig in Wasser	2,25
	Oleth-7	11,00
	Kaliumoleinseife, 12,5%ig in Wasser	9,00
	Kaliumricinusseife, 12,5%ig in Wasser	3,30
	Plantaren® 2000	0,90
25	Titandioxid Anatas, Typ AS 05	1,10
	Cetiol® V	5,50
	Cetylalkohol	12,60
	Glycerinmonostearat NSE	3,30
	Phospholipid PTC	0,90
30	Kalilauge, 50%ig in Wasser	1,35
	Tetrasodium EDTA	0,22
	Kieselsäure, hochdispers, pyrogen	0,20
	p-Toluyldiamin	0,54
	4-Amino-3-methylphenol	0,30
35	Resorcin	0,10
	2,7-Dihydroxynaphthalin	0,02
	2-Methylresorcin	0,05
	3-Aminophenol	0,05
	4-Chlorresorcin	0,02
40	5-Amino-2-methylphenol	0,25
	2-Amino-3-hydroxypyridin	0,12
	HC Red No. 3	0,04
	HC Yellow No. 2	0,05
	2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol	0,08
45	Ammoniak, 25%ig in Wasser	ad pH 10,30
	Ascorbinsäure	0,27
	Natriumsulfit	0,22
	Parfüm	0,18
50	Wasser	ad 100,00

Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 9%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 1 vermischt und auf eine dunkelblonde Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei 25°C wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

55 Die so erhaltene Strähne war kupferfarben.

## Beispiel 8

	Ammoniumcarbopollösung, 1%ig in Wasser	19,80
60	Ammoniumrohagidlösung, 6%ig in Wasser	2,25
	Oleth-7	11,00
	Kaliumoleinseife, 12,5%ig in Wasser	9,00
	Kaliumricinusseife, 12,5%ig in Wasser	3,30
	Plantaren® 2000	0,90
65	Titandioxid Anatas, Typ AS 05	1,10
	Cetiol® V	5,50
	Cetylalkohol	12,60

# DE 199 14 926 A 1

Glycerinmonostearat NSE	3,30	
Phospholipid PTC	0,90	
Kalilauge, 50%ig in Wasser	1,35	
Tetrasodium EDTA	0,22	
Kieselsäure, hochdispers, pyrogen	0,09	
p-Toluyldiamin	1,39	5
Resorcin	0,06	
2-Methylresorcin	0,48	
2-Aminophenol	0,03	
3-Aminophenol	0,02	
2-Amino-3-hydroxypyridin	0,10	10
HC Red No. 3	0,42	
4-Amino-3-nitrophenol	0,05	
Ammoniak, 25%ig in Wasser	ad pH 10,30	
Ascorbinsäure	0,27	15
Natriumsulfit	0,22	
Parfüm	0,18	
Wasser	ad 100,00	

Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 6%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 1 vermischt und auf eine braune Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei 25°C wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Die so erhaltene Strähne war braunrot eingefärbt.

## Beispiel 9 25

Ammoniumcarbopollösung, 1%ig in Wasser	19,80	
Ammoniumrohagiltlösung, 6%ig in Wasser	2,25	
Oleth-7	11,00	
Kaliumoleinseife, 12,5%ig in Wasser	9,00	30
Kaliumricinusseife, 12,5%ig in Wasser	3,30	
Plantaren® 2000	0,90	
Titandioxid Anatas, Typ AS 05	1,10	
Cetiol® V	5,50	
Cetylalkohol	12,60	35
Glycerinmonostearat NSE	3,30	
Phospholipid SV <sup>11</sup>	0,90	
Kalilauge, 50%ig in Wasser	1,35	
Tetrasodium EDTA	0,22	
Kieselsäure, hochdispers, pyrogen	0,09	40
p-Toluyldiamin	1,28	
1-Naphthol	0,04	
2-Methylresorcin	0,21	
3-Aminophenol	0,04	
4-Chlorresorcin	0,09	45
5-Amino-2-methylphenol	0,04	
2-Amino-3-hydroxypyridin	0,13	
4-Amino-3-nitrophenol	0,18	
Ammoniak, 25%ig in Wasser	ad pH 10,10	
Ascorbinsäure	0,27	50
Natriumsulfit	0,22	
Parfüm	0,18	
Wasser	ad 100,00	

<sup>11</sup> Verbindung der Formel (I) (ca. 41,5% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Stearamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate (and) Cetyl Alcohol) (Mona) 55

Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 6%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 2 vermischt und auf eine braune Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei 25°C wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Die so erhaltene Strähne war goldkupferfarben eingefärbt.

65

# DE 199 14 926 A 1

## Beispiel 10

	Ammoniumcarbopollösung, 1%ig in Wasser	19,80
	Ammoniumrohagittlösung, 6%ig in Wasser	2,25
5	Oleth-7	11,00
	Kaliummoleinseife, 12,5%ig in Wasser	9,00
	Kaliumricinusseife, 12,5%ig in Wasser	3,30
	Plantaren® 2000	0,90
	Titandioxid Anatas, Typ AS 05	1,10
10	Cetiol® V	5,50
	Cetylalkohol	12,60
	Glycerinmonostearat NSE	3,30
	Phospholipid SV	0,90
	Kalilauge, 50%ig in Wasser	1,35
15	Tetrasodium EDTA	0,22
	Kieselsäure, hochdispers, pyrogen	0,11
	p-Toluyldiamin	1,52
	Resorcin	0,29
	2-Methylresorcin	0,29
20	3-Aminophenol	0,09
	5-Amino-2-methylphenol	0,04
	Ammoniak, 25%ig in Wasser	ad pH 10,40
	Ascorbinsäure	0,27
	Natriumsulfit	0,22
25	Parfüm	0,18
	Wasser	ad 100,00

30 Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 6%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 1 vermischt und auf eine braune Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei 25°C wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Die so erhaltene Strähne war braungold eingefärbt.

## Beispiel 11

35	Ammoniumcarbopollösung, 1%ig in Wasser	19,80
	Ammoniumrohagittlösung, 6%ig in Wasser	2,25
	Oleth-7	11,00
	Kaliummoleinseife, 12,5%ig in Wasser	9,00
40	Kaliumricinusseife, 12,5%ig in Wasser	3,30
	Plantaren® 2000	0,90
	Titandioxid Anatas, Typ AS 05	1,10
	Cetiol® V	5,50
	Cetylalkohol	12,60
45	Glycerinmonostearat NSE	3,30
	Phospholipid SV	0,90
	Kalilauge, 50%ig in Wasser	1,35
	Tetrasodium EDTA	0,22
	Kieselsäure, hochdispers, pyrogen	0,11
50	p-Phenylendiamin	0,90
	Resorcin	0,03
	2-Methylresorcin	0,40
	2-Aminophenol	0,06
	3-Aminophenol	0,01
55	Ammoniak, 25%ig in Wasser	ad pH 10,50
	Ascorbinsäure	0,27
	Natriumsulfit	0,22
	Parfüm	0,18
60	Wasser	ad 100,00

65 Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 9%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 2 vermischt und auf eine dunkelblonde, zu 50% ergraute Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei 25°C wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Die so erhaltene Strähne war goldblond eingefärbt und wies eine sehr gute Grauabdeckung auf.

# DE 199 14 926 A 1

## Beispiel 12

Ammoniumcarbopollösung, 1%ig in Wasser	19,80	
Ammoniumrohagatlösung, 6%ig in Wasser	2,25	
Oleth-7	11,00	5
Kaliumoleinseife, 12,5%ig in Wasser	9,00	
Kaliumricinusseife, 12,5%ig in Wasser	3,30	
Plantaren® 2000	0,90	
Titandioxid Anatas, Typ AS 05	1,10	
Cetiol® V	5,50	10
Cetylalkohol	12,60	
Glycerinmonostearat NSE	3,30	
Phospholipid SV	0,90	
Kalilauge, 50%ig in Wasser	1,35	
Tetrasodium EDTA	0,22	15
Kieselsäure, hochdispers, pyrogen	0,11	
p-Toluyldiamin	0,64	
Resorcin	0,09	
2-Methylresorcin	0,27	
3-Aminophenol	0,03	20
2-Amino-3-hydroxypyridin	0,02	
2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol	0,01	
Ammoniak, 25%ig in Wasser	ad pH 10,20	
Ascorbinsäure	0,27	
Natriumsulfit	0,22	25
Parfüm	0,18	
Wasser	ad 100,00	

Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 6%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 1 vermischt und auf eine mittelblonde Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei 25°C wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Die so erhaltene Strähne war blondgelb.

## Beispiel 13

Ammoniumcarbopollösung, 1%ig in Wasser	19,80	
Ammoniumrohagatlösung, 6%ig in Wasser	2,25	
Oleth-7	11,00	
Kaliumoleinseife, 12,5%ig in Wasser	9,00	40
Kaliumricinusseife, 12,5%ig in Wasser	3,30	
Plantaren® 2000	0,90	
Titandioxid Anatas, Typ AS 05	1,10	
Cetiol® V	5,50	
Cetylalkohol	12,60	45
Glycerinmonostearat NSE	3,30	
Phospholipid SV	0,90	
Kalilauge, 50%ig in Wasser	1,35	
Tetrasodium EDTA	0,22	
Kieselsäure, hochdispers, pyrogen	0,09	50
p-Toluyldiamin	0,58	
Resorcin	0,05	
2-Methylresorcin	0,13	
3-Aminophenol	0,02	
2-Amino-3-hydroxypyridin	0,03	55
4-Chlorresorcin	0,05	
2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol	0,01	
Ammoniak, 25%ig in Wasser	ad pH 10,20	
Ascorbinsäure	0,27	
Natriumsulfit	0,22	60
Parfüm	0,18	
Wasser	ad 100,00	

Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 3%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 1 vermischt und auf eine hellblonde Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei 25°C wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Die so erhaltene Strähne war hellblondgold.

# DE 199 14 926 A 1

## Beispiel 14

	Ammoniumcarbopollösung, 1%ig in Wasser	19,80
	Ammoniumrohagiltlösung, 6%ig in Wasser	2,25
5	Oleth-7	11,00
	Kaliumoleinseife, 12,5%ig in Wasser	9,00
	Kaliumricinusseife, 12,5%ig in Wasser	3,30
	Plantaren® 2000	0,90
	Titandioxid Anatas, Typ AS 05	1,10
10	Cetiol® V	5,50
	Cetylalkohol	12,60
	Glycerinmonostearat NSE	3,30
	Phospholipid SV	0,90
	Kalilauge, 50%ig in Wasser	1,35
15	Tetrasodium EDTA	0,22
	Kieselsäure, hochdispers, pyrogen	0,11
	p-Toluyldiamin	4,43
	Resorcin	1,67
	2,7-Dihydroxynaphthalin	0,09
20	3-Aminophenol	0,35
	4-Chlorresorcin	0,07
	1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)-benzol	0,10
	Ammoniak, 25%ig in Wasser	ad pH 10,40
	Ascorbinsäure	0,27
25	Natriumsulfit	0,22
	Parfüm	0,18
	Wasser	ad 100,00
30	Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 6%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 1 vermischt und auf eine braune, zu 80% ergraute Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei 25°C wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.	
	Die so erhaltene Strähne hatte eine mattierte, braune Farbe und wies eine sehr gute Grauabdeckung auf.	

## 35 Beispiel 15

	Ammoniumcarbopollösung, 1%ig in Wasser	19,80
	Ammoniumrohagiltlösung, 6%ig in Wasser	2,25
	Oleth-7	11,00
40	Kaliumoleinseife, 12,5%ig in Wasser	9,00
	Kaliumricinusseife, 12,5%ig in Wasser	3,30
	Plantaren® 2000	0,90
	Titandioxid Anatas, Typ AS 05	1,10
	Cetiol® V	5,50
45	Cetylalkohol	12,60
	Glycerinmonostearat NSE	3,30
	Phospholipid PTC	0,90
	Kalilauge, 50%ig in Wasser	1,35
	Tetrasodium EDTA	0,22
50	Kieselsäure, hochdispers, pyrogen	0,11
	p-Toluyldiamin	0,79
	Resorcin	0,30
	3-Aminophenol	0,03
	5-Amino-2-methylphenol	0,02
55	1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)-benzol	0,02
	Ammoniak, 25%ig in Wasser	ad pH 10,50
	Ascorbinsäure	0,27
	Natriumsulfit	0,22
	Parfüm	0,18
60	Wasser	ad 100,00
	Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 9%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 1 vermischt und auf eine dunkelblonde, zu 90% ergraute Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei 25°C wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.	
65	Die so erhaltene Strähne war aschig dunkelblond eingefärbt und wies eine sehr gute Grauabdeckung auf.	



# DE 199 14 926 A 1

## Beispiel 16

Ammoniumcarbopollösung, 1%ig in Wasser	19,80	
Ammoniumrohagiltlösung, 6%ig in Wasser	2,25	
Oleth-7	11,00	5
Kaliumoleinseife, 12,5%ig in Wasser	9,00	
Kaliumricinusseife, 12,5%ig in Wasser	3,30	
Plantaren® 2000	0,90	
Titandioxid Anatas, Typ AS 05	1,10	
Cetiol® V	5,50	10
Cetylalkohol	12,60	
Glycerinmonostearat NSE	3,30	
Phospholipid SV	0,90	
Kalilauge, 50%ig in Wasser	1,35	
Tetrasodium EDTA	0,22	15
Kieselsäure, hochdispers, pyrogen	0,11	
p-Toluyldiamin	2,70	
Resorcin	1,09	
3-Aminophenol	0,10	
2,4-Diaminophenoxyethanol	0,32	20
Ammoniak, 25%ig in Wasser	ad pH 10,2	
Ascorbinsäure	0,27	
Natriumsulfit	0,22	
Parfüm	0,18	
Wasser	ad 100,00	25

Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 6%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 1 vermischt und auf eine braune, zu 50% ergraute Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei 25°C wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Die so erhaltene Strähne war in einem braunen Cendré-Ton eingefärbt und wies eine sehr gute Grauabdeckung auf.

## Beispiel 17

Ammoniumcarbopollösung, 1%ig in Wasser	19,800	35
Ammoniumrohagiltlösung, 6%ig in Wasser	2,250	
Oleth-7	11,000	
Kaliumoleinseife, 12,5%ig in Wasser	9,000	
Kaliumricinusseife, 12,5%ig in Wasser	3,300	
Plantaren® 2000	0,900	40
Titandioxid Anatas, Typ AS 05	1,100	
Cetiol® V	5,500	
Cetylalkohol	12,600	
Glycerinmonostearat NSE	3,300	
Phospholipid SV	0,900	45
Kalilauge, 50%ig in Wasser	1,350	
Tetrasodium EDTA	0,220	
Kieselsäure, hochdispers, pyrogen	0,090	
p-Toluyldiamin	0,090	
Resorcin	0,040	50
3-Aminophenol	0,005	
1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)-benzol	0,004	
Disperse Violet 4	0,080	
Ammoniak, 25%ig in Wasser	ad pH 10,000	
Ascorbinsäure	0,270	55
Natriumsulfit	0,220	
Parfüm	0,180	
Wasser	ad 100,000	60

Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 3%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 2 vermischt und auf eine blondierte Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei 25°C wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Die so erhaltene Strähne zeigte einen schönen Pastellton.

## Beispiel 18

	Ammoniumcarbopollösung, 1%ig in Wasser	19,80
	Ammoniumrohagiltlösung, 6%ig in Wasser	2,25
5	Olth-7	11,00
	Kaliumoleinseife, 12,5%ig in Wasser	9,00
	Kaliumricinusseife, 12,5%ig in Wasser	3,30
	Plantaren® 2000	0,90
	Titandioxid Anatas, Typ AS 05	1,10
10	Cetiol® V	5,50
	Cetylalkohol	12,60
	Glycerinmonostearat NSE	3,30
	Phospholipid SV	0,90
	Kalilauge, 50%ig in Wasser	1,35
15	Tetrasodium EDTA	0,22
	Kieselsäure, hochdispers, pyrogen	0,09
	p-Toluylendiamin	2,20
	Resorcin	0,94
	3-Aminophenol	0,20
20	Basic Red 76 <sup>12</sup>	0,03
	Basic Yellow 57 <sup>13</sup>	0,06
	Ammoniak, 25%ig in Wasser	ad pH 10,50
	Ascorbinsäure	0,27
	Natriumsulfit	0,22
25	Parfüm	0,18
	Wasser	ad 100,00
	<sup>12</sup> 8-[(2'-Methoxyphenyl)azo]-7-hydroxy-2-naphthyltrimethylammoniumchlorid	
30	<sup>13</sup> 3-[(4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-N,N,N-trimethylbenzenaminiumchloride	

35 Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 9%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 1 vermischt und auf eine dunkelblonde, zu 80% ergraute Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei Raumtemperatur wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

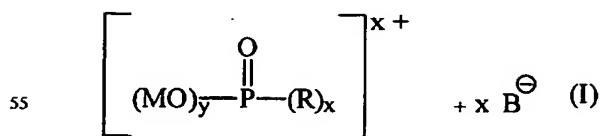
Die so erhaltene Strähne war hellbraun eingefärbt und wies eine sehr gute Grauabdeckung auf.

## Vergleichsversuche

40 Die Beispiele 1 bis 18 wurden zu Vergleichszwecken ohne die Tenside der Formel (I) formuliert und auf ihre Pflegeeigenschaften überprüft. Dabei wiesen in allen Fällen die Strähnen, die mit Rezepturen mit den Tensiden der Formel (I) behandelt worden waren, eine deutlich verbesserte Naßkämmbarkeit, einen besseren Griff sowie einen stärkeren Glanz auf.

## Patentansprüche

45 1. Mittel zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, enthaltend mindestens ein Farbstoffvorprodukt und/oder mindestens einen Farbstoff, **dadurch gekennzeichnet**, daß es mindestens ein Tensid der Formel (I) enthält

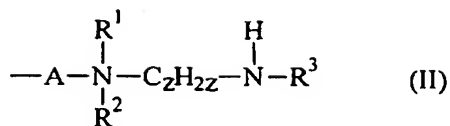


in der y für eine ganze Zahl von 0 bis 2 steht, x für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht mit der Maßgabe, daß  $x + y = 3$  ist,

60 M für Wasserstoff, ein Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkalimetallkations, ein Ammoniumkation oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxygruppen substituiert ist,

B für ein Äquivalent eines physiologisch verträglichen Anions steht und

65 R für einen Rest der Formel (II) steht,



in der z für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest stehen, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxygruppe(n) oder einer Acylgruppe substituiert ist,

A für -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- oder -O-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>- steht und

R<sup>3</sup> steht für

- (a) einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Acylrest oder
- (b) einen verzweigten oder unverzweigten, einfach oder mehrfach ungesättigten C<sub>8</sub>- bis C<sub>16</sub>-Acylrest.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A für -O-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>- steht.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß B<sup>-</sup> für ein Chloridion steht.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß M für Natrium steht.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Methylgruppe stehen.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß z = 3 ist.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>3</sup> für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Acylrest steht.
8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>3</sup> der Rest der Stearinsäure ist.
9. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>3</sup> für die Mischung der Fettsäuren steht, die aus Kokosöl gewonnen wird.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Farbstoffvorprodukt vom Typ der Entwickler enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es als Farbstoffvorprodukt mindestens ein Indol- und/oder Indolinderivat enthält.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen direktziehenden Farbstoff und/oder einen natürlichen Farbstoff enthält.
13. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Färben keratinischer Fasern.

- Leerseite -